

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-311233

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl.

C08J 9/28

B01D 71/48

C08L 67/02

(21)Application number : 07-116949

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 16.05.1995

(72)Inventor : MIYOSHI TAKANORI
MATSUMURA SHUNICHI

(54) PRODUCTION OF POROUS POLYESTER ELASTOMER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a uniformly porous polyester elastomer excellent in heat resistance, chemical resistance, moldability, etc.

CONSTITUTION: A solution composition prepared by dissolving a polyester elastomer in which the hard segment comprises a crystalline polyester in which the acid component is based on an aromatic dicarboxylic acid, and the soft segment comprises a polyether and/or a lowly crystalline or amorphous polyester in a water-miscible polar solvent is cast on a support, the solution composition is allowed to gel by cooling, and the polar solvent is extracted with an aqueous solvent to obtain the porous film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-311233

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	CFD		C 0 8 J 9/28	CFD
B 0 1 D 71/48			B 0 1 D 71/48	
C 0 8 L 67/02	LNZ		C 0 8 L 67/02	LNZ

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-116949	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月16日	(72) 発明者	三好 孝則 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(72) 発明者	松村 俊一 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、耐薬品性、成形加工性等に優れたポリエステルエラストマーの、均一な多孔構造を有するフィルムを製造する方法を提供する。

【構成】 芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とする結晶性ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテル及び／又は低結晶性ないしは非晶性のポリエステルをソフトセグメントとするポリエステルエラストマーを、水と混和しうる極性溶媒に溶解させた溶液組成物を支持基板上に流延し、次いで冷却してかかる溶液組成物をゲル化させた後、水性溶媒によって該極性溶媒を抽出し、多孔性フィルムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とする結晶性ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテル及び／又は低結晶性ないしは非晶性のポリエステルをソフトセグメントとするポリエステルエラストマー、及び水と混和しうる極性溶媒とからなる溶液組成物を支持基板上に流延し、次いで冷却してゲル化させた後、水性溶媒によって該溶液組成物から該極性溶媒を抽出することを特徴とする多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの製造方法。

【請求項2】 ソフトセグメントがポリエーテルであることを特徴とする請求項1記載の多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの製造方法。

【請求項3】 芳香族ジカルボン酸が、2,6-ナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする請求項1または2記載の多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの製造方法。

【請求項4】 極性溶媒が、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、及びN,N-ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれた少なくとも1種の溶媒から主としてなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多孔質ポリエステルエラストマーフィルムを製造する方法に関し、更に詳しく言えば衣料用、濾過材用、医療用などに有用な通気性に優れた多孔質ポリエステルエラストマーフィルムを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性エラストマー組成物のフィルムは、熱可塑性樹脂フィルムにはない弾性や伸縮性を有し、多くの分野で用途が期待されている。熱可塑性エラストマーのうち、ポリウレタンエラストマーを主体とする重合体よりなる多孔質シート材料は通気性及び透湿性がよく、風合いやその他の物性が優れており、皮革代替品として盛んに使用されている。一般にポリウレタンエラストマーを主体とした重合体よりなる多孔質シート材料は、重合体の溶液を任意の支持体上に塗布した後、重合体の溶剤と非溶剤とからなる凝固浴中で凝固せしめて製造されている。また、表面の平滑性を向上させ、密度の低い均一な多孔構造を得るために、様々な方法が検討されている。例えば特公昭53-8739号公報では、ポリウレタンエラストマーを主体とする重合体の溶液に低級脂肪酸アルコールを添加することによって表面の平滑性が良く、密度の低い均一で巨大な多孔構造あるいは微細な多孔構造を有するシート材料を製造する方法が示されている。また、特公昭55-47054号公報では、ポリウレタンエラストマーを主体とする重合体の溶

液に脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンあるいはそのエチレンオキシド付加物を添加し、更にその重合体の溶剤には可溶でかつ水には不溶の物質と、その重合体の溶剤には可溶でかつ水に可溶の物質とを同時に添加して、重合体の溶剤と非溶剤とからなる凝固浴で処理することによって表面の平滑性が良く、密度の低い、均一なスポンジ構造を有する、外觀、風合い及び物性などの優れた多孔質シートの製造方法が示されている。

10 【0003】 しかしながら、ポリウレタンエラストマーは耐熱性、耐薬品性などに問題があり、更に幅広い応用を行うためにはこれらの改善が望まれる。

【0004】 一方、ポリエステルエラストマーは、優れた成形加工性、耐熱性、機械特性、耐薬品性を示し、各種成形品として広く利用されている。そこで、この優れた物性を示すポリエステルエラストマーからなる多孔質フィルムが得られればポリウレタンエラストマーでは適用困難な用途においても用いることができ、幅広い応用が可能となる。

20 【0005】ポリエステルのフィルムを多孔質化するには、例えば特開昭50-146675号公報ではポリエステル樹脂に非相溶な化合物を添加、混合し、微細な相分離構造を形成させた後、これをポリエステル系樹脂の易延伸温度以下の温度で小倍率延伸、折り曲げ等の手法で変形させることで微細なクラックを生じさせ、更にポリエステル系樹脂の易延伸温度領域内によって変形によって生じたクラックを局所破断に成長させて多孔質フィルムを得る方法が示されている。しかしながら、この方法は優れた弾性回復率を特徴とするポリエステルエラストマーには用いることはできない。

30 【0006】 また、特開昭58-179243号公報では、結晶性芳香族ポリエステルと、特定条件を満たす低分子化合物とからなる組成物を熔融成形して実質的に無配向の成型物となし、次いで低分子化合物を溶解するが芳香族ポリエステルを実質的に侵すことのない有機溶剤を用いて成型物を処理し、低分子化合物を抽出する、多孔質ポリエステル成型物の製造方法について提示されている。しかしながら、この方法では抽出に有機溶媒を使用せねばならず、環境への影響から好ましくない。

40 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、通気性に優れたポリエステルエラストマーよりなる多孔質フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前述の問題点を解決するべく鋭意検討した結果、ポリエステルエラストマーと特定の溶媒よりなる溶液組成物を支持基板上に流延し、次いで冷却して該溶液組成物をゲル化させ、更に水性溶媒によって該溶液組成物から上記溶媒を抽出することによって通気性に優れた多孔質ポリエステ

ラストマーフィルムが得られることを見出した。

【0009】即ち、本発明は、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とする結晶性ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテル及び／又は低結晶性ないしは非晶性のポリエステルをソフトセグメントとするポリエステルエラストマー、及び水と混和しうる極性溶媒とからなる溶液組成物を支持基板上に流延し、次いで冷却してゲル化させた後、水性溶媒によって該溶液組成物から該極性溶媒を抽出することを特徴とする多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの製造方法である。多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの製造方法である。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明において用いられるポリエステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とする結晶性芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテル及び／又は低結晶性ないしは非晶性のポリエステルをソフトセグメントとするポリマーである。

【0012】ハードセグメントである結晶性ポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等が例示され、これらのうちテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく、特に2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。また、ポリマーの結晶性を損なわない範囲（例えば20モル%以下）で、これらの酸成分の一部をコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸で置き換えてもよい。上記ジカルボン酸成分として1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。また、上記ジカルボン酸と同様に、そのエステル形成性誘導体を用いてもよい。

【0013】また、ハードセグメントである結晶性ポリエステルを構成するジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールをあげることができる。ジオール成分としてはこれらのうち、テトラメチレングリコールが特に好ましい。かかるジオール成分としては2種以上を併用してもよい。また、上記ジオールと同様に、そのエステル形成性誘導体を用いてもよい。

【0014】また、上記結晶性ポリエステルは、ポリマーの結晶性を損なわない範囲（例えば20モル%以下）で、これらの一部を、 ϵ -オキシカプロン酸、オキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等の他種カルボン酸から構成されるポリエステルで置き換えてもよい。

【0015】本発明で使用するポリエステルエラストマー

ーは、ポリエーテル及び／又は低結晶ないしは非晶性のポリエステルをソフトセグメントとする。ソフトセグメントとしては、ポリエーテルが好ましい。

【0016】ここでポリエーテルとしては、ポリオキシアルキレングリコールを好ましくあげることができる。かかるポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシトリメチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール及びこれらの共重合体が例示され、これらのうち特にポリオキシテトラメチレングリコールが好ましい。これらのポリオキシアルキレングリコールの平均分子量は500~20000とすることが好ましく、600~4000が特に好ましい。

【0017】また、ソフトセグメントを構成する低結晶ないしは非晶性のポリエステルとしては、得られるポリエステルエラストマーのソフトセグメントとして作用するならば特に制限はないが、例えば、下記のジカルボン酸成分及びジオール成分とから構成されるポリエステルや下記のヒドロキシカルボン酸誘導体から構成されるポリエステルをあげることができる。

【0018】ジカルボン酸成分；コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、これらのエステル形成性誘導体など。

【0019】ジオール成分；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3-ジメチル-1,5-ペンタンジオール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、これらのエステル形成性誘導体など。

【0020】ヒドロキシカルボン酸誘導体： ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、乳酸、グリコール酸など。

【0021】本発明で使用するポリエステルエラストマーは、ソフトセグメントがポリエーテルの場合には、結晶性ポリエステルを構成する上述の芳香族ジカルボン酸及びジオール、及びポリエーテルとして例えばポリオキシアルキレングリコールを用いて、従来公知の重合法により製造することができる。またソフトセグメントがジカルボン酸成分とジオール成分よりなるポリエステルの場合には、ハードセグメントを構成する結晶性ポリエステル及びソフトセグメントを構成する低結晶ないしは非晶性のポリエステルの従来公知の重合法により別々に製造し、かかる2種のポリエステルの溶融条件下に混練してエステル-エステル交換反応せしめることにより製造することができる。このエステル-エステル交換反応の反応温度は好ましくは200~300°C、より好ましくは220~280°C程度であり、反応時間は好ましくは15分~6時間

程度、より好ましくは30分～4時間程度である。また、ソフトセグメントがヒドロキシカルボン酸誘導体からなるポリエステルの場合、ヒドロキシカルボン酸誘導体中にハードセグメント成分のポリエステルを加え、ヒドロキシカルボン酸誘導体を重合することにより製造することができる。

【0022】上記ポリエステルエラストマーにおけるハードセグメントの含有量は、ハードセグメントとソフトセグメントの合計量に対して10～50重量%であることが望ましい。ハードセグメントの含有量が10重量%より少ないと得られるエラストマーの耐熱性が不足し、また50重量%より多いと弾性特性が低下するため好ましくない。ハードセグメントの好適な含有量は20～40重量%である。

【0023】本発明においては、水に可溶であり、かつ上記のポリエステルエラストマーを、ある温度以上で溶解するがその温度以下では溶解することが出来ない極性溶媒に溶解させ、こうして得られる溶液組成物を用いる。この際の極性溶媒としては、水と混和性があり、用いるポリエステルエラストマーを加熱等により溶解することができ、さらにこのポリエステルエラストマーが溶解した溶液組成物を冷却するなどして特定温度以下にすると、相分離に伴い溶液組成物がゲル化し白化させることができるような溶媒から選ぶことが出来る。このような極性溶媒として、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミドなどを例示することが出来る。これらのうち、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドが好ましい。例えばNMPは、室温ではポリエステルエラストマーを溶解して25重量%溶液を作製することが出来ないが、100℃に加熱することにより、均一に溶解することができる。この溶液組成物を支持基板上に流延し、放冷するとやがてゲル化し白化する。

【0024】かかる極性溶媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記特性を損なわない限り、他の溶媒や無機塩、添加剤などを加えてもかまわない。

【0025】上記溶液組成物中のポリエステルエラストマー濃度は、1～50重量%であることが好ましい。ポリエステルエラストマー濃度が1重量%より少ないとフィルムやシート形態を保持するのが難しく、また50重量%より多いと空隙率が小さくなりすぎ好ましくない。ポリエステルエラストマー濃度は3～35重量%であることがより好ましい。

【0026】上記ポリエステルエラストマーの溶液組成物は、上記ポリエステルエラストマーを上記極性溶媒に加熱溶解することにより得る。この際の加熱溶解温度は、用いるポリエステルエラストマーの構造あるいは濃度、用いる極性溶媒等によって異なるが、該ポリエステルエラストマーが均一に溶解するために必要な温度であ

ればよく、通常は溶解開始温度以上200℃以下であり、50～150℃以下が好ましい。

【0027】次に、上記溶液組成物は、たとえばドクターブレード等を用いて支持基板上に流延され膜状物に成形される。この流延直後の膜状物は透明であり、かかる膜状物の形状は限定されない。また、この際に用いる支持基板の種類も特に限定されないが、例えばガラス板、金属板、プラスチック板、布状物等を挙げることができる。かかる支持基板は、流延と同時にゲル化し流延が困難になるのを防ぐため、ゲル化する温度以上に暖めておいてもよい。

【0028】本発明によれば、上記膜状物は次いで冷却されることにより、相分離に伴うゲル化を生じさせる。本発明で言うゲル化とは、ポリエステルエラストマーが均一に溶解した透明な溶液組成物が白色に濁り、なおかつ膜状物の形態を保持した状態のことである。ゲル化を生じさせるための冷却時間は特に限定されないが、通常は5時間以内、より好ましくは2時間以内である。また冷却方法も特に限定されず、室温で放冷してもよく、また氷冷や冷却装置を用いてもよい。

【0029】このゲル化を生じせしめることによって、得られる多孔質ポリエステルエラストマーフィルム内部の多孔構造を均一にすることができ、通気性に優れたフィルムを得ることが出来る。ゲル化を生じさせることなく、後述する抽出処理を直接行くと、厚さ方向、すなわち表面部分と中心部分とが均一な多孔構造を形成することが出来ず、得られるフィルムの通気性が悪くなる。

【0030】このようにして得られたゲル化した膜状物は、次いで水性溶媒によって上記極性溶媒が抽出される。ここで水性溶媒とは、水、又は無機塩や低級脂肪族アルコール、極性溶媒等を少なくとも1種溶解した水溶液を意味する。用いる水性溶媒の温度は特に限定されないが、通常0～100℃、好ましくは5～80℃である。抽出の方法としては、特に限定されず、例えばかかるゲル化した膜状物を、支持基板とともに、あるいは支持基板から剥がしてから水性溶媒に浸漬する、または水性溶媒で洗浄する等の方法を選択することが出来る。また、抽出に要する時間は抽出方法によって異なるが、通常は5時間以内、より好ましくは3時間以内である。

【0031】このようにして得られた膜状物は、乾燥されて、最終的に、厚さ通常数μm～1mm程度のポリエステルエラストマーの多孔質フィルムとなる。この際の乾燥温度はポリエステルエラストマーの融解温度以下であれば特に限定されることはなく、また、常圧で乾燥しても減圧下で乾燥してもかまわない。乾燥温度は、通常は150℃以下、好ましくは130℃以下である。

【0032】本発明によって得られる多孔質ポリエステルエラストマーフィルムの構造及び性能は、使用する材料、製造条件によって影響される。例えば、膜密度は溶液組成物中のポリエステルエラストマー濃度に影響され

る。得られる多孔質ポリエステルエラストマーの空孔率は好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上である。また、JIS P-8117測定による透気度は1500秒以下が好ましく、1200秒以下がより好ましい。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、耐薬品性、成形加工性等に優れたポリエステルエラストマーの、均一な多孔構造を有するフィルムを製造することが出来る。かかるフィルムは、通気性を活かした衣料、靴、バッグ材、濾過材、医療用など各種用途に利用できる。

【0034】

【実施例】以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、各例中の多孔質フィルムの性能の数値は以下の方法により求めた値である。

(1) 空孔率：下式により、フィルムの密度から計算した。

【0035】

【数1】空孔率(%) = $(d - s) / d \times 100$

d：ポリエステルエラストマーの密度(g/cm^3)

s：多孔質フィルムの密度(g/cm^3)

(2) 透気度：JIS P-8117に従って測定した。

【0036】【実施例1】ポリエステルエーテルエラストマー（以下EL-1と称する。ハードセグメント：ポリブチレン-2、6-ナフタレート30wt%、ソフトセグメント：ポリオキシテトラメチレングリコール70wt%、固有粘度1.50、融点147℃）5gをNMP15gに100℃で溶解させた。これを50℃に加熱したガラス板上に100μmのドクターブレードで流延し、室温で30分放冷した。フィルム全体が白濁したことを確認した後、ガラス板ごとフィルムを50℃の水に浸漬した。1時間後、ガラス板から自然と剥離していたフィルムを取りだして乾燥し、白色で表面性の良い多孔質ポリエステルエラストマーフィルムを得た。膜厚は66μm、空孔率は54%、透気度は2秒以下であり、極

めて通気性に優れていた。

【0037】【実施例2】EL-1を6g、NMPを14gとした以外は実施例1と同様に行い、フィルムを製造した。得られたフィルムの膜厚は73μm、空孔率は26%、透気度は278.33秒であった。

【0038】【実施例3】浸漬した水の温度を15℃とした以外は実施例1と同様に行い、フィルムを製造した。得られたフィルムの膜厚は86μm、空孔率は50%、透気度は8.29秒であった。

10 【0039】【実施例4】1000μmのドクターブレードを用いた以外は実施例1と同様に行い、フィルムを製造した。得られたフィルムの膜厚は536μm、空孔率は61%、透気度は471.84秒であった。

【0040】【比較例1】実施例1で用いた溶液組成物を同様にガラス板上に流延した後、透明な膜状物を放冷せずにすぐに水に浸漬した。1時間後、ガラス板から自然と剥離していたフィルムを取りだして乾燥し、白色の多孔質ポリエステルエラストマーフィルムを得た。かかるフィルムの膜厚は78μm、空孔率は29%であったが、透気度は1800秒以上であり、通気性が極めて悪かった。

【0041】【実施例5】EL-15gをDMF15gに100℃で溶解させた。これを50℃に加熱したガラス板上に200μmのドクターブレードで流延し、0℃で10分間冷却した。フィルム全体が白濁したことを確認した後、ガラス板ごとフィルムを50℃の水に浸漬した。1時間後、取り出したフィルムを乾燥し、多孔質ポリエステルエラストマーフィルムを得た。かかるフィルムの膜厚は114μm、空孔率は48%、透気度は257.75秒であった。

30 【0042】【実施例6】EL-1を4g、DMFを16gとした以外は実施例5と同様に行い、フィルムを製造した。得られたフィルムの膜厚は95μm、空孔率は45%、透気度は519.3秒であった。